

Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial

(Studying glasses by differential thermal analysis)

Eudes Borges de Araújo

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física

Caixa Postal 676, São Carlos - SP

e-mail: p-eudes@iris.ufscar.br

Recebido 26 de novembro, 1997

Este trabalho apresenta, de forma qualitativa, os mecanismos de nucleação e cristalização em vidros. Estes mecanismos são estudados usando a técnica de Análise Térmica Diferencial (ATD). Este método tem sido empregado com sucesso para a determinação da máxima nucleação em vidros e possui inúmeras vantagens em relação ao método convencional. Complementando, parâmetros importantes como entalpia e energia de ativação para a cristalização são explorados usando ATD.

This work presents of qualitative form the nucleation and crystallization mechanisms in glasses. These mechanisms are studied using Differential Thermal Analysis (DTA). This method has been applied with success to determination for maximum nucleation in glasses and has several advantages compared to conventional method. In complement, important parameters like enthalpy and activation energy for crystallization are investigated using DTA.

1. Introdução

Vidros são materiais que têm despertado grande interesse nos últimos anos, visto que constituem, na sua maioria, elemento principal em dispositivos para a ótica. Recentemente, com a evolução das comunicações por meio de dispositivos óticos, os esforços têm-se concentrado no estudo de novos materiais, a partir de vidros modificados, procurando-se otimizar as propriedades já estabelecidas. As possíveis aplicações envolvem a manufatura de prismas, lentes, filtros, etc. Recentes aplicações sugerem a utilização do vidro como matéria prima para a construção de lasers ou guias de onda [1]. Embora as principais aplicações envolvam o campo da ótica, outras importantes aplicações também são encontradas em outros campos. Alguns vidros apresentam o fenômeno de chaveamento elétrico [2] (*switching*), que permitem sua utilização em dispositivos elétricos, outros, porém, são utilizados como materiais sujeitos a tensões, utilizados em dispositivos de segurança para a prevenção de acidentes, que permitam

a fragmentação controlada do vidro. A natureza do vidro, técnicas de caracterização e possíveis aplicações podem ser encontradas em um trabalho publicado recentemente [3].

Com o advento do vidro foi possível preparar outros tipos de materiais baseados na matriz vítrea, principalmente as vitro-cerâmicas. Esses materiais são essencialmente matrizes vítreas permeadas por microcristais. Os microcristais podem ser induzidos na matriz vítrea de várias forma, sendo através de tratamentos térmicos controlados a maneira usual. É particularmente útil obter microcristais com o índice de refração próximo ao índice de refração do vidro, de tal forma que a dispersão da luz seja mínima na interface vidro/cristal. Esse procedimento foi recentemente adotado com sucesso na preparação de vitro-cerâmicas transparentes com microcristais de LiNbO_3 [4] e BaTiO_3 [5] em matrizes de vidros teluretos (TeO_2). Para obter vitro-cerâmicas como essas é importante conhecer e entender o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais no interior

da matriz vítrea.

Este trabalho tem o objetivo de explorar o estudo de vidros por meio de análise térmica, enfocando alguns importantes parâmetros e suas inter-relações. A nucleação e crescimento de cristais em vidros será explorada por meio de uma introdução qualitativa, seguida de um estudo experimental, usando Análise Térmica Diferencial (ATD). Essa técnica tem sido utilizada recentemente com excelentes resultados no estudo de nucleação em vidros e apresenta consideráveis vantagens sobre as técnicas convencionais.

II. O mecanismo da cristalização

O vidro é um material amorfo que não possui simetria de longo alcance. Por essa razão é às vezes referido como líquido, porém com elevada viscosidade. Sob condições favoráveis surgem pequenos aglomerados que constituem o ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Esses aglomerados, ou *embriões*, apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Existe, portanto, um certo tamanho crítico do embrião a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina denominada *núcleo*. O processo que leva à formação de núcleos chama-se *nucleação*. A nucleação que ocorre de uma forma totalmente aleatória através de um sistema é dita *homogênea*. A condição necessária para que isso ocorra é que todo o elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idêntica. Outro processo de nucleação está associado a imperfeições, impurezas, etc., e ocorre preferencialmente através das interfaces. Esse processo chama-se nucleação heterogênea. Na prática, a nucleação heterogênea é difícil de ser evitada e por essa razão é questionável se somente ocorre a nucleação homogênea em um dado sistema. A fase posterior à formação do núcleo constitui o crescimento do cristal através da sucessiva adição átomos da fase líquida.

Na figura 1 estão representadas a *taxa de nucleação* (I), que é o número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a *taxa de crescimento* (u), taxa na qual essas partículas crescem. Ambas as curvas dependem da temperatura, conforme mostra a figura 1. A dependência quantitativa dessas curvas pode ser encontrada no livro *Glass Science* [6]. Para a presente discussão é suficiente um estudo qualitativo.

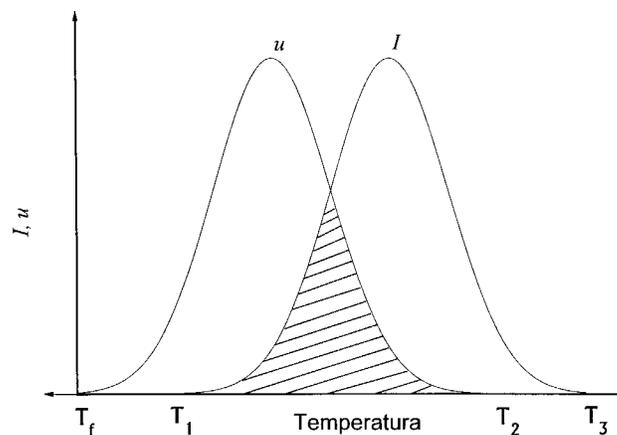


Figura 1. Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (u) em função da temperatura.

Para a formação de um vidro a partir da fase líquida é necessário resfriar rapidamente o líquido para evitar a cristalização. Na figura 1, T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece em uma fase estável. Quando o líquido é rapidamente resfriado abaixo de T_f , o crescimento de cristais é teoricamente possível entre T_f e T_2 . Todavia, a formação inicial de núcleos ocorre entre T_1 e T_3 . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Assim, existe uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização. Dessa forma, a cristalização dependerá da maneira na qual as curvas I e u na figura 1 se superponham e também dos valores absolutos de I e u na região superposta (área hachurada). Se a região compreendida pelo intervalo $T_1 - T_2$ for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se I e u são grandes e há uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de uma completa cristalização. Se no intervalo $T_1 - T_2$ a taxa I for pequena e u grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se I for grande e u pequena o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. As curvas para I e u podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando análise térmica diferencial, assunto que será abordado a seguir.

III. Análise térmica diferencial (ATD)

Uma técnica experimental extremamente útil para estudar vidros é a Análise Térmica Diferencial (ATD) [7]. Trata-se de uma técnica simples que permite comparar a temperatura de uma amostra (objeto de estudo)

e uma referência (material inerte) por meio de um aquecimento ou resfriamento linear em um forno elétrico. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é a função armazenada. Transições que envolvam trocas de calor podem então ser detectadas como uma mudança na linha de base (*background*) da curva ou como picos exotérmicos ou endotérmicos. Transições de segunda ordem, como a *transição vítrea* [3], são associadas à mudanças na linha de base da curva. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também a reações de decomposição ou dissociação. Por outro lado, picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina.

A figura 2 mostra uma típica curva obtida por ATD para um vidro fosfato do tipo $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$, tomado como exemplo. Nessa figura vê-se claramente a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_f). Obtém-se a temperatura que determina o início de cada transição pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente à curva no ponto de inflexão, conforme mostra a figura 2 (linhas tracejadas).

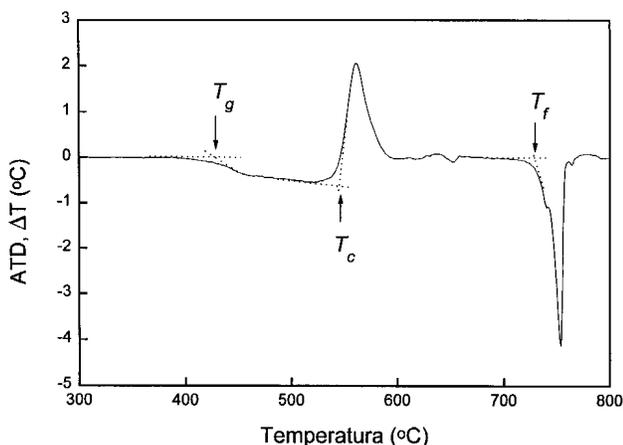


Figura 2. Típica curva de ATD para um vidro fosfato do tipo $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$. No gráfico, T_g representa a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização e T_f a temperatura de fusão.

IV. Estudando vidros usando ATD

A energia de ativação (E) para a cristalização e a entalpia (H) na cristalização podem ser determinadas experimentalmente usando ATD. Para determinar E , uma amostra deve ser inicialmente cristalizada em um equipamento de ATD a diferentes taxas de aquecimento ϕ . O pico de cristalização é sensível a mudanças

na taxa de aquecimento durante um ensaio de ATD. Aumentando-se a taxa de aquecimento verifica-se que a altura do pico de cristalização aumenta enquanto a máxima temperatura do pico (T_p) desloca-se para altas temperaturas. Esse fato pode ser visto na figura 3 para o mesmo vidro fosfato da figura 2.

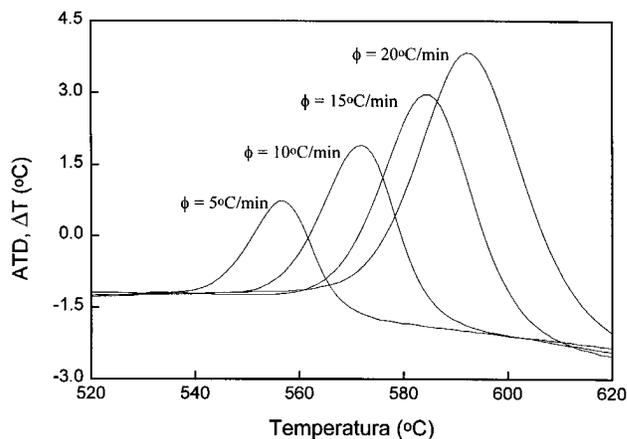


Figura 3. Curvas de ATD. Pico de cristalização sujeito a várias taxas de aquecimento para um vidro $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Usando as máximas temperaturas de pico (T_p) e as respectivas taxas de aquecimento da figura 3, pode-se usar a equação de Kissinger [8]

$$\ln(T_p^2/\phi) = E/RT_p + \text{constante},$$

onde R é a constante dos gases, e determinar a energia de ativação E fazendo-se um ajuste linear dos pontos no gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$. A energia de ativação é então calculada usando o coeficiente angular da reta. A entalpia H pode ser determinada medindo-se a área sob o pico de cristalização da amostra em estudo e comparar esta área com a área sob o pico de fusão de alguma referência disponível (Zn ou Al, por exemplo), cujo calor envolvido na reação seja conhecido. A área sob um pico de cristalização é diretamente proporcional à entalpia H [7].

V. Taxa de nucleação e crescimento

Recentemente, Ray e Day [9] sugeriram uma maneira rápida e eficiente, usando ATD, para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros, que posteriormente foi também estendido para a máxima taxa de crescimento [10]. O método convencional para estudar a nucleação é baseado em etapas que envolvam tratamentos térmicos prolongados seguidos de tratamentos térmicos específicos para crescimento para posterior contagem dos núcleos [11]. O método proposto

por Ray e Day oferece vantagens adicionais por requerer muito menos tempo de execução se comparado ao clássico método.

A essência do método proposto consiste em associar a altura do pico de cristalização (δT_p) com a concentração de núcleos na matriz vítrea. Assim, a altura do pico de cristalização é proporcional à concentração de núcleos no vidro [8]. Experimentalmente, o vidro é previamente nucleado para uma série de temperaturas entre T_g e T_c , por um determinado tempo, e em seguida faz-se um ensaio de ATD no intervalo de temperatura desejado. Mede-se então a altura do pico de cristalização para esta dada temperatura de nucleação. Repete-se o processo para outras temperaturas de nucleação até que seja possível esboçar a curva procurada.

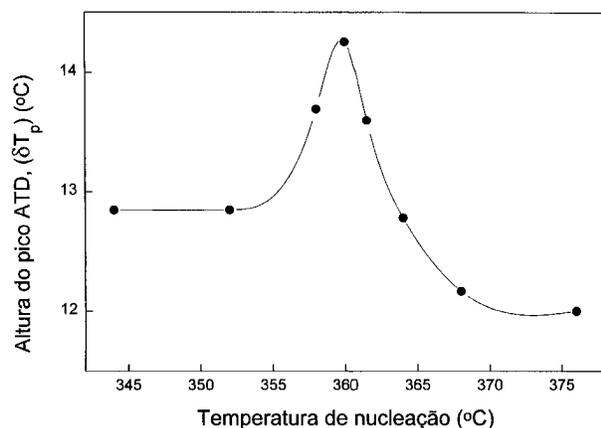


Figura 4. Curva de nucleação de um vidro $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Os pontos são dados experimentais obtidos por ATD (ver texto). A linha é apenas uma guia para os olhos.

A figura 4 mostra uma curva de nucleação para um vidro fosfato, nucleado por 30 minutos em cada temperatura de nucleação. Vê-se claramente um máximo próximo a 360°C que corresponde a máxima taxa de nucleação. Nessa figura vê-se que a concentração de núcleos no início é praticamente constante e aumenta com o aumento da temperatura de nucleação, passando por um máximo, e em seguida decai a concentração de núcleos, tendendo a permanecer novamente constante. Esse comportamento também foi observado em outros vidros, como $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$ [8].

O método oferece grande eficiência se o vidro possuir grande estabilidade térmica e for nucleado no próprio equipamento de ATD. A estabilidade térmica do vidro pode ser estimada qualitativamente pela diferença $\Delta T = T_c - T_g$. Quanto maior for ΔT maior será a estabilidade térmica do vidro.

A curva para a taxa de crescimento pode ser obtida de maneira análoga. Entretanto, o vidro deve ser

cristalizado em curtos intervalos de tempo para temperaturas previamente escolhidas entre T_g e T_f , preferencialmente fora do equipamento de ATD. A seguir, para cada temperatura de crescimento, ensaios de ATD devem ser realizados e a área sob os picos de cristalização medida e armazenada. Para cada temperatura de crescimento determina-se a diferença ΔH entre a entalpia da amostra e uma referência, cuja entalpia seja conhecida. Um gráfico de ΔH versus temperatura de crescimento pode então ser construído. Um máximo obtido corresponderá à máxima taxa de crescimento.

A técnica baseada em ATD tem sido recentemente empregada com sucesso no estudo de processos de nucleação e crescimento de cristais em vidros ZBLAN [12], sistemas vítreos do tipo Ga-As-Se-I [9], vidros fosfatos [13], teluretos dentre outros. A importância nesse estudo está no controle de cristalização em matrizes vítreas, para a produção de vitro-cerâmicas, como também em situações nas quais a cristalização deva ser evitada. Trata-se de um estudo relativamente recente que ainda não foi devidamente popularizado.

Referências

1. J. Zarzycki, *Glasses and Vitreous State*, Cambridge University Press Cambridge, (1982).
2. R. A. Montani, M. Lévy and J.L. Souquet, *J. Non-Cryst. Solids* **149**, 249 (1992).
3. E. B. Araújo, *Revista Brasileira do Ensino de Física*, vol. **19**, n 3, 325 (1997).
4. H. G. Kim, T. Komatsu, R. Sato and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 201 (1993).
5. T. Komatsu, H. Tawarayama and K. Matusita, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 46 (1993).
6. R.H. Doremus, *Glass Science*, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1973).
7. W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3a ed., Wiley & Sons, New York (1986).
8. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)*, **57** [4], 217 (1956).
9. C. S. Ray and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2], 439 (1990).
10. H. L. Ma, M. Matecki, X. H. Zhang and S. Rogard, *J. Mat. Sci. Lett.*, **16**, 21 (1997).
11. E. D. Zanotto and A. Galhardi, *J. Non-Cryst. Solids*, **104** [1], 73 (1988).
12. F. Smektala and M. Matecki, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 245 (1995).
13. E.B. Araújo, J.A. Eiras, E.F. de Almeida, J.A.C. de Paiva and A.S.B. Sombra, *J. Mat. Sc. Letters* **17**, 497 (1998).